

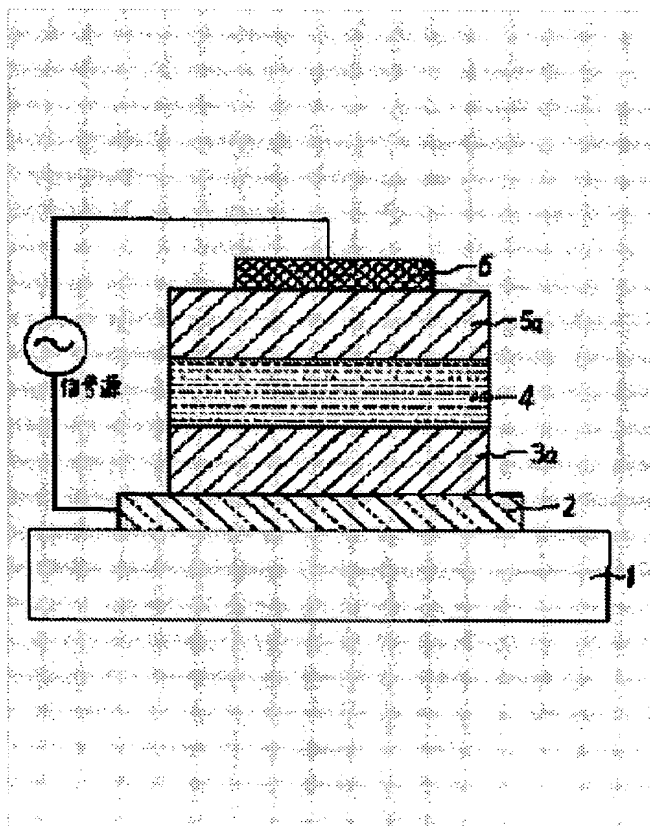
THIN FILM LUMINOUS ELEMENT

Patent number: JP8083686
Publication date: 1996-03-26
Inventor: TSUCHIYA YUZURU; KOBAYASHI KIKUO
Applicant: JAPAN BROADCASTING CORP
Classification:
- international: **H05B33/22; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/22**
- european:
Application number: JP19940215780 19940909
Priority number(s): JP19940215780 19940909

Report a data error here

Abstract of JP8083686

PURPOSE: To reduce light emission start voltage and provide high brightness by using the inversion of the spontaneous polarization of a ferroelectric substance for an insulation layer constituting a thin film luminous element.
CONSTITUTION: Voltage of 70V is applied to a luminous layer 4, when the electric field thereof becomes a maximum value of 1.4×10^{10} V/m. Also, as the electric field of PZT insulation layers 3a and 5a becomes 1.9×10^{10} V/m, clamp voltage corresponding thereto is 72V. After the start of light emission, the electric field of the layer 4 is clamped, and keeps the maximum value of 1.4×10^{10} V/m. Thus, when applied voltage is raised, an increase in the intensity of electric field takes place only in the layers 3a and 5a. Furthermore, electric field intensity continues to increase and when the electric field of the insulation layers 3a and 5a reaches 6×10^{10} V/m, the spontaneous polarization thereof is inverted. In this case, if a drive voltage waveform is a 100Hz sine wave, the inversion takes place once every 5ms. The power consumption density of an element, therefore, is 8.4×10^3 W/m². Also, brightness is 2,700cd/cm², if luminous efficacy of 11-m/W. Thus, high brightness of 2,700cd/m² can be provided simply by raising the applied voltage up to a level 4V higher than clamp start voltage.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-83686

(43)公開日 平成8年(1996)3月26日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 33/22

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-215780

(22)出願日 平成6年(1994)9月9日

(71)出願人 000004352

日本放送協会

東京都渋谷区神南2丁目2番1号

(72)発明者 土屋 謙

東京都世田谷区砧1丁目10番11号 日本放
送協会 放送技術研究所内

(72)発明者 小林 規矩男

東京都世田谷区砧1丁目10番11号 日本放
送協会 放送技術研究所内

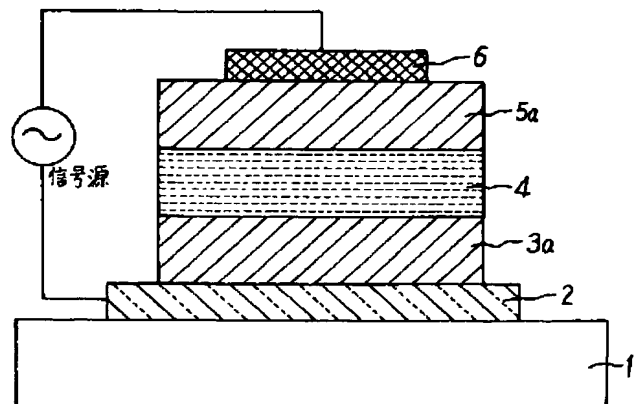
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 薄膜発光素子

(57)【要約】

【目的】 現在十分な輝度が得られていない発光色（青色，赤色など）のE L発光についても、十分な発光輝度が得られ、かつ発光開始電圧の低減化、輝度の立ち上がり特性の改善、長寿命化などを達成できる薄膜発光素子を提供する。

【構成】 薄膜発光素子を構成する絶縁層3 a，5 aに、膜の垂直方向に自発分極の成分を有しかつペロブスカイト構造の強誘電体薄膜を用い、その強誘電体薄膜の自発分極の反転を利用することにより、上記目的が達成できるような薄膜発光素子を実現した。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 発光層を表裏両側からそれぞれ 1 層乃至複数層からなる絶縁層により挟持した形態の積層体を、交流または両極性パルスが印加される一対の電極間に挟んでなる薄膜発光素子において、前記絶縁層のうち前記表裏両側またはそのいずれか一方の少なくとも 1 層は、膜の垂直方向に自発分極の成分を有しかつペロブスカイト構造の強誘電体薄膜により構成し、前記発光層は、前記絶縁層を構成する前記強誘電体薄膜の前記交流または両極性パルスの印加による自発分極の反転に対応して EL 発光することを特徴とする薄膜発光素子。

【請求項 2】 請求項 1 記載の薄膜発光素子において、前記強誘電体薄膜は、 $(Pbx A_{1-x})(Zry Ti_{1-y})O_3$ （ここに、A は Ca, Sr または Ba、また、x, y はそれぞれ $0.6 \leq x \leq 1, 0.4 \leq y \leq 0.6$ ）に Y, Nb, Sn, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta または Bi を 0~10 at. % 添加させて成膜したものであることを特徴とする薄膜発光素子。

【請求項 3】 請求項 1 記載の薄膜発光素子において、前記強誘電体薄膜は、 $(Pbx A_{1-x})(Zry Ti_{1-y})O_3$ （ここに、A は Ca, Sr または Ba、また、x, y はそれぞれ $0.6 \leq x \leq 1, 0.4 \leq y \leq 0.6$ ）と他のペロブスカイト構造の強誘電体との固溶体を用いて成膜したものであることを特徴とする薄膜発光素子。

【請求項 4】 請求項 1 記載の薄膜発光素子において、前記絶縁層の厚さは、前記発光層の厚さの 50 倍を越えないでかつ $0.1 \mu m$ 以上の厚さであることを特徴とする薄膜発光素子。

【請求項 5】 請求項 1 記載の薄膜発光素子において、前記発光層は、酸素を含む化合物を母体とする材料を用いて成膜した層からなることを特徴とする薄膜発光素子。

【請求項 6】 請求項 5 記載の薄膜発光素子において、前記酸素を含む化合物は、ピロリン酸塩、けい酸塩またはタングステン酸塩であることを特徴とする薄膜発光素子。

【請求項 7】 請求項 1 記載の薄膜発光素子において、前記発光層は、酸素を含む化合物を母体とする材料に Eu を付活剤として添加した材料を用いて成膜した層からなることを特徴とする薄膜発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、表示、照明等に用いる発光素子に係わり、特に、電圧の印加に対応して EL (Electroluminescence) 発光する薄膜発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 印加した交流または両極性パルス電圧に対応して EL 発光する薄膜発光素子においては、それを

2

構成する発光層として通常、硫化亜鉛 (ZnS) や硫化ストロンチウム (SrS) 等の硫化物が用いられる。表示パネルとして商品化されている薄膜発光素子としては、発光層に、硫化亜鉛にマンガンを微量添加した蛍光体 (ZnS:Mn) が用いられており、これにより黄橙色発光が得られている。緑色発光薄膜発光素子ではテルビウム (Tb) を付活した硫化亜鉛 (ZnS:Tb) によって高輝度を得られたことが報告されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、カラーテレビジョン画像を表示するためのフルカラーの薄膜発光素子を実現するために必要な青色、赤色発光素子に関しては、輝度や寿命などの点で実用化可能なものはいまだ報告されていない。青色発光素子の中では最も高輝度なセリウム (Ce) を付活した硫化ストロンチウム (SrS:Ce) 蛍光体は色調が白色を帯びた青緑色であるため、青色発光を得るにはフィルタを必要とし、また化学的な安定性も良くない。トリウム付活硫化亜鉛 (ZnS:Tm) やセリウムを付活したテトラチオガリウム酸ストロンチウム (SrGa₂S₄:Ce) は青色としての色調は良好であるが、輝度が十分でない。一方、赤色蛍光体のユーロピウム付活硫化カルシウム (CaS:Eu) は空気中の水蒸気と反応する性質があるため、寿命の点で問題がある。このように、青色、赤色発光の従来の EL 蛍光体には実用条件を満足するものはない。

【0004】 一方、発光層の表裏両側を挟む絶縁層 (EL 発光を行う薄膜発光素子の構造については後述するが、図 1 乃至図 3 を参照されたい) としては、通常、五酸化タンタル (Ta₂O₅) や二酸化ケイ素 (SiO₂)、窒化ケイ素 (Si₃N₄) 等の常誘電体薄膜やそれらの積層膜が用いられている。このような常誘電体では電束密度が印加電界に比例するので、EL 発光の励起源である発光層中の移動電荷密度やそれと比例関係にある発光輝度は、印加電圧がクランプ開始電圧を越えた領域では、印加電圧の増分に比例して増加する。この結果、高輝度を得るためには高い印加電圧が必要となる。特に、X-Y マトリクスで駆動する表示パネル用薄膜発光素子においては、駆動素子の制限により発光画素と非発光画素とに印加する電圧に大きな差をつけることができないため、輝度やコントラスト比が低下するという実用上の問題を生じている。

【0005】 また、常誘電体以外にも、強誘電体を EL 発光の薄膜発光素子用の絶縁層に用いる試みも報告されている。チタン酸鉛 (PbTiO₃) やチタン酸バリウム (BaTiO₃) 薄膜を硫化亜鉛系 EL 素子の絶縁層に用いた例では、絶縁層の誘電率が大きいことにより、発光開始電圧が低減されたことが主な改善点であるとされている。また、強誘電体セラミクスを基板として利用した薄膜発光素子も過去に報告されている (T. Minami ほか, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L117)。この報

告では、基板には $200\mu\text{m}$ 厚の BaTiO_3 セラミクスを、またマンガン (Mn) を付活したオルトケイ酸亜鉛 ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$) 薄膜を発光層として用い、緑色発光を得ている。しかし、 $200\mu\text{m}$ 厚という通常の絶縁層薄膜に比べ 400 倍以上も厚いセラミクスを絶縁層としているため、低電圧駆動が難しく、また機械的強度が弱いことも問題である。

【0006】以上のように、青色、赤色発光の薄膜発光素子では実用に耐える輝度、寿命などの特性を持ったものはない。また、絶縁層には通常、常誘電体を用いられているため、輝度の立ち上がり特性が十分でない。強誘電体絶縁層を用いた薄膜発光素子では絶縁層の高誘電性を利用して低電圧駆動化しているものの、いまだ発光色や発光特性などの点での本質的な改善が認められたとの報告はない。

【0007】本発明の目的は、以下に説明する認識にもとづいて、特定の強誘電体薄膜を絶縁層に使用することによって、上記問題点を解決するとともに、輝度、寿命などの点に関し所期の特性が得られる薄膜発光素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するため、本発明薄膜発光素子は、膜の垂直方向に自発分極の成分を有する強誘電体薄膜を、薄膜発光素子の絶縁層（少なくとも一部の絶縁層）に用い、強誘電体薄膜の自発分極の反転を利用することにより、立ち上がり特性の良い強力な EL 発光を得るようにしたものである。また、本発明は、既存の硫化物系発光層のほか、従来の薄膜発光 (EL 発光) 素子では発光しなかった酸化物系の発光層にも応用でき、その酸化物系の発光層を用いたことにより色純度、輝度特性、化学安定性（長寿命化）などの点で優れた性能が得られるようにしたものである。

【0009】すなわち、本発明薄膜発光素子は、発光層を表裏両側からそれぞれ 1 層乃至複数層からなる絶縁層により挟持した形態の積層体を、交流または両極性パルスが印加される一対の電極間に挟んでなる薄膜発光素子において、前記絶縁層のうち前記表裏両側またはそのいずれか一方の少なくとも 1 層は、膜の垂直方向に自発分極の成分を有しかつペロブスカイト構造の強誘電体薄膜により構成し、前記発光層は、前記絶縁層を構成する前記強誘電体薄膜の前記交流または両極性パルスの印加による自発分極の反転に対応して EL 発光することを特徴とするものである。

【0010】また、本発明薄膜発光素子は、前記強誘電体薄膜が、 $(\text{PbxAl}_{1-x})(\text{ZryTil}_{1-y})\text{O}_3$ （ここに、A は Ca, Sr または Ba、また、x, y はそれぞれ $0.6 \leq x \leq 1, 0.4 \leq y \leq 0.6$ ）に Y, Nb, Sn, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta または Bi を 0~10at. % 添加させて成膜

したものであることを特徴とするものである。

【0011】また、本発明薄膜発光素子は、前記強誘電体薄膜が、 $(\text{PbxAl}_{1-x})(\text{ZryTil}_{1-y})\text{O}_3$ （ここに、A は Ca, Sr または Ba、また、x, y はそれぞれ $0.6 \leq x \leq 1, 0.4 \leq y \leq 0.6$ ）と他のペロブスカイト構造の強誘電体との固溶体を用いて成膜したものであることを特徴とするものである。

【0012】また、本発明薄膜発光素子は、前記絶縁層の厚さが、前記発光層の厚さの 50 倍を越えないでかつ $0.1\mu\text{m}$ 以上の厚さであることを特徴とするものである。

【0013】また、本発明薄膜発光素子は、前記発光層が、酸素を含む化合物を母体とする材料を用いて成膜した層からなることを特徴とするものである。

【0014】また、本発明薄膜発光素子は、前記酸素を含む化合物が、ピロリン酸塩、けい酸塩またはタングステン酸塩であることを特徴とするものである。

【0015】また、本発明薄膜発光素子は、前記発光層が、酸素を含む化合物を母体とする材料に Eu を付活剤として添加した材料を用いて成膜した層からなることを特徴とするものである。

【0016】

【実施例】以下に添付図面を参照し実施例により本発明を詳細に説明する。本発明は膜の垂直方向に自発分極の成分を持つ強誘電体薄膜を薄膜発光 (EL 発光) 素子の絶縁層（少なくとも一部の絶縁層）に用い、強誘電体薄膜の自発分極の反転を利用して発光を得ることを特徴としている。そこで本発明の実施例について説明するに先立ち、薄膜発光素子における絶縁層の役割について説明する。

【0017】薄膜発光素子に電圧を印加したとき、発光層と絶縁層は積層されているので、発光層、絶縁層の電束密度をそれぞれ、 D_s, D_i とすると、両者は等しい。印加電圧 V が素子のクランプ開始電圧 V_c まで増加すると、発光層の電束密度 D_s は最大値 $D_{s\max}$ をとり、発光層は導通状態になると共に、発光が始まる。クランプ開始電圧 V_c を越えると電界や電束密度の増加は絶縁層だけで起こり、絶縁層の電束密度 D_i と発光層の最大電束密度 $D_{s\max}$ との差の 2 倍に相当する移動電荷密度 ΔD が EL 発光の励起源となる。通常用いられる絶縁層は常誘電体であるので、移動電荷密度 ΔD は印加電圧 V に比例して増加する。その結果、移動電荷密度 ΔD やそれとほぼ比例関係にある輝度 L は印加電圧 V が V_c を越えると発生するが、その後の立ち上がりが鈍いため、実用上の問題としてコントラスト比の低下を引き起こしている。

【0018】薄膜発光素子における絶縁層の性能指数は通常、最大電束密度、つまり絶縁破壊直前の電束密度で規定される。絶縁層が常誘電体の場合、最大電束密度 $D_{i\max}$ は

5

$$D_{\text{imax}} = \epsilon_0 \epsilon_r E_{\text{imax}}$$

で表され、比誘電率 ϵ_r と絶縁耐圧 E_{imax} の積に比例する。ここに、 ϵ_0 は真空の誘電率である。

【0019】ZnS 薄膜（発光層）の最大電束密度 D_{smax} は 0.01 C/m^2 程度であり、 SiO_2 、 Ta_2O_5 薄膜（絶縁層）の最大電束密度 D_{imax} はそれぞれ、 0.02 、 0.06 C/m^2 である。従って、移動電荷密度の最大値 ΔD_{max} は絶縁層が Ta_2O_5 の場合、

$$\Delta D_{\text{max}} = 2 (D_{\text{imax}} - D_{\text{smax}}) = 0.1 \text{ C/m}^2$$

となる。また、絶縁層が SiO_2 の場合には Ta_2O_5 の場合の $1/5$ となる。

【0020】一方、強誘電体は自発分極を持ち、かつ自発分極の向きを電界により変えられることが特徴である。ペロブスカイト構造の強誘電体である $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ （以下 PZT と呼ぶ、 $y \approx 0.5$ ）では約 0.3 C/m^2 の自発分極 P_s を持つ。 $P_s \gg D_{\text{smax}}$ であるので、自発分極が反転したときの移動電荷密度は自発分極 P_s の 2 倍になり、

$$\Delta D = 2 P_s = 0.6 \text{ C/m}^2$$

と Ta_2O_5 の最大電荷密度 ΔD_{max} に比べ 6 倍も大きい。従って、膜の垂直方向に自発分極の成分を持つ強誘電体膜を EL 発光を行う素子の絶縁層に使うことにより、通常の常誘電体の絶縁層を用いた場合に比べ数倍ま

＊ 発光層、絶縁層の諸特性

ZnS:Tb 発光層

比誘電率 ϵ_r	最大電束密度 D_{smax}	最大電界（クランプ電界） E_{smax}	発光効率	膜厚
8.9	$0.01 [\text{C/m}^2]$	$1.4 \times 10^8 [\text{V/m}]$	1 [lm/W]	0.5 [μm]

PZT 絶縁層（本発明による薄膜発光素子に使用）

比誘電率 ϵ_r	自発分極 P_s	分極反転電界	膜厚
600	$0.3 [\text{C/m}^2]$	$6 \times 10^6 [\text{V/m}]$	0.5 [μm]

Ta_2O_5 絶縁層（従来の薄膜発光素子に使用）

比誘電率 ϵ_r	最大電束密度 D_{imax}	最大電界（絶縁耐圧） E_{imax}	膜厚
25	$0.06 [\text{C/m}^2]$	$2.7 \times 10^8 [\text{V/m}]$	0.3 [μm]

【0023】まず、本発明による薄膜発光素子（図 1）について考える。発光層 4 の電界が最大値 $1.4 \times 10^8 \text{ V/m}$ になる時、発光層には 70 V の電圧がかかっている。PZT 絶縁層 3a、5a の電界は $1.9 \times 10^6 \text{ V/m}$ になるので、その時の印加電圧つまりクランプ開始電圧は 72 V となる。発光開始後は発光層 4 の電界はクランプされ、最大値 $1.4 \times 10^8 \text{ V/m}$ を保つので、印加電圧を増加させた場合、電界の増加は PZT 絶縁層 3a、5a だけで起こる。さらに電界の増加が進み、絶縁層の電界が $6 \times 10^6 \text{ V/m}$ に達すると PZT 絶縁層の自発分極は反転する。この時の印加電圧は 76 V であ

6

＊たはそれ以上の輝度の向上を期待することができる。更に、強誘電体の自発分極反転は比較的低電界で起こるので、低電圧で強力な発光を得ることが可能となる。

【0021】次に、以上説明した原理に基づく本発明薄膜発光素子を、従来の薄膜発光素子と対比し説明する。図 1 は、強誘電体薄膜を絶縁層とし、自発分極の反転を利用して EL 発光を行う本発明による薄膜発光素子の構造を示している。また、図 3 は、従来の薄膜発光素子の構造を示し、両者の違いは絶縁層にある。素子構造は、図 1、図 3 から分かるように、ともにガラス基板 1 上に積層された構造を有し、基板上に下部電極 2、第 1 絶縁層 3a、3b、発光層 4、第 2 絶縁層 5a、5b および Al 背面電極（上部電極）が順次積層されている。ここに、発光層 4 は ZnS:Tb 薄膜（ $0.5 \mu\text{m}$ 厚）を使用するものとし、また、第 1、第 2 絶縁層（それぞれ 3a、5a および 3b、5b）としては、図 1 の場合、ともに $0.5 \mu\text{m}$ 厚の PZT を使用し、また図 3 の場合には、ともに $0.3 \mu\text{m}$ 厚の Ta_2O_5 を使用するものとする。発光層、第 1 および第 2 絶縁層の諸特性は通常報告されているような表 1 に挙げた値を用いる。

【0022】

【表 1】

り、反転による移動電荷密度 ΔD は $\Delta D = 2 P_s = 0.6 \text{ C/m}^2$ である。駆動電圧波形を 100 Hz の正弦波とすれば、自発分極の反転は 5 msec に 1 回起こるので、素子の消費電力密度は $8.4 \times 10^3 \text{ W/m}^2$ となる。発光効率を 1 lm/W と仮定しているので、輝度は 2700 cd/m^2 となる。すなわち、本発明による素子では印加電圧をクランプ開始電圧より 4 V だけ高くすると、 2700 cd/m^2 の輝度が得られることになる。

【0024】つぎに、従来の薄膜発光素子（図 3）については、クランプ開始電圧は 98 V である。印加電圧が

7

4 V 高い 102 V のときの移動電荷密度 ΔD は $3.0 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$ であるので、本発明による素子と同じ駆動条件での輝度は 13 cd/m^2 となる。このままでは輝度は本発明による素子に比べ 200 分の 1 の値でしかない。次に、 Ta_2O_5 絶縁層 3b, 5b が最大電界 $2.7 \times 10^8 \text{ V/m}$ になる時の、印加電圧は 233 V であり、その時の移動電荷密度 ΔD は $\Delta D = 0.1 \text{ C/m}^2$ となり、 450 cd/m^2 の輝度を生ずる。すなわち、従来の薄膜発光素子では、クランプ開始電圧より 135 V 高い電圧を印加しても、本発明による薄膜発光素子でクランプ開始電圧 + 4 V で得られる輝度の 1/6 の輝度しか得られないことになる。

【0025】以上から、本発明のように強誘電体薄膜の自発分極の反転を利用することにより、低電圧で立ち上がりの良い輝度電圧特性を持った強力な薄膜発光素子を得ることが可能となること分かる。

【0026】強誘電体絶縁層の膜厚に関しては、発光層の膜厚が通常 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあり、強誘電体層の膜厚が発光層の膜厚に比べ 50 倍以上であると駆動電圧低減の効果が小さくなる。その理由は、表 1 より PZT 絶縁層の比誘電率は $\text{ZnS} : \text{Tb}$ 発光層に比べ約 72 倍大きく、従って、強誘電体層の膜厚が発光層の膜厚の 50 倍の場合、強誘電体層にかかる電圧は発光層にかかる電圧の $50/72 = 0.694$ 、すなわちほぼ 70% に達する。これにより、強誘電体膜の膜厚は発光層の膜厚の 50 倍以内にしないと駆動電圧低減の効果が小さくなるからである。また一方で、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下まで薄くなると強誘電体薄膜の自発分極や誘電率の大きさ等の誘電特性が低下する。

【0027】また、強誘電体薄膜の自発分極の反転を利用することにより、以下に説明するように、従来の常誘電体絶縁層を用いた場合には発光させることができなかった酸素を含む蛍光体を発光させることが可能となる。すなわち、薄膜発光素子は絶縁層と発光層の最大電束密度の差 $D_{\text{imax}} - D_{\text{smax}}$ に比例した最大移動電荷量 ΔD_{max} を生じ、それが EL 発光の励起源となり、発光が得られる。しかし、酸素を含む蛍光体では D_{smax} の値が Ta_2O_5 等の常誘電体の D_{imax} と同程度の大きさであるため、 ΔD_{max} が小さくなり（または負になる）、 Ta_2O_5 等の常誘電体を絶縁層とする通常の薄膜発光（EL 発光）素子では酸素を含む蛍光体を発光させることは困難である。

【0028】一方、強誘電体の自発分極 P_s は、先に述べたように、PZT の場合、 0.3 C/m^2 程度の大きさであり、電界を E_i とすると、電束密度 D_i は $D_i = \epsilon_0 E_i + P_s \approx P_s = 0.3 \text{ C/m}^2$ となり、従って、絶縁層が Ta_2O_5 の場合の最大電束密度 D_{imax} の 5 倍も大きく、同時に、常誘電体であるピロリン酸塩等の酸素を含む蛍光体の D_{imax} より大きい。よって、PZT 薄膜を絶縁層として使用することにより

8

十分な移動電荷量 ΔD を発生させることができ、酸素を含む蛍光体からも EL 発光を得ることが可能となる。

【0029】例えば、ユーロピウム (Eu) で付活したピロリン酸ストロンチウム ($\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$) は高効率な蛍光ランプ用の蛍光体であり、 $0.42 \mu\text{m}$ の発光ピーク波長を有し、良好な色調の青色蛍光体である

（蛍光体ハンドブック、pp. 216-217、蛍光体同学会編、オーム社、1987 年刊行参照）。また、 SrS や CaS 等の発光層に通常使用される硫化物は化学的に不安定であり、空気中の水蒸気と容易に反応し、水酸化物に変化するが、ピロリン酸塩等の酸素を含む蛍光体は一般に、化学的安定性が良好である。従って、本発明により安定性の良好な蛍光体を EL 発光させることが可能となり、現在不十分である発光色の色調や寿命特性の改善を図ることができる。

【0030】試作例：本発明薄膜発光素子の試作例について以下に説明する。図 2 は、本発明によって試作した薄膜発光素子の構造図である。まず、ガラス基板 1 上に錫添加酸化インジウム ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$) の透明な下部電極 2（膜厚 $0.2 \mu\text{m}$ ）をスパッタリング法により成膜した。次いでこの成膜した下部電極 2 上に膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ の PZT 第 1 絶縁層 3a（図 1 の第 1 絶縁層 3a と同じ）をスパッタ法により形成した。スパッタターゲットとしては、PZT 粉末に 20 at. % の酸化鉛 (PbO) を混合し、 800°C で 1 時間焼結したものをを用いた。スパッタ時の基板温度は 500°C とし、アルゴンと 20 mol % の酸素の混合ガスを 3 Pa の圧力まで真空層に導入し、約 2 W/cm^2 の高周波電力を投入し、45 分間スパッタリングした。成膜後、赤外線ランプによる高速アニールを行い、ペロブスカイト構造の強誘電体 PZT 膜とした。高速アニールは大気圧の酸素雰囲気中で室温より $50^\circ\text{C}/\text{sec}$ の昇温速度で 600°C まで加熱し、その後、この 600°C を保持する時間は 10 分間とした。

【0031】この得られた PZT 第 1 絶縁層 3a 上に $\text{ZnS} : \text{Tb}$ 発光層 4（膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ ）をスパッタ法で形成した。スパッタターゲットには、硫化亜鉛 (ZnS) 粉末に発光中心として 2 mol % の濃度でフッ化テルビウム (TbF_3) 粉末を混合、成型、焼成したものをを用いた。発光層成膜後、真空中で 500°C 、1 時間の熱処理を行った。形成された $\text{ZnS} : \text{Tb}$ 発光層 4 上には膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ の Ta_2O_5 第 2 絶縁層 5b（図 3 の第 2 絶縁層と同じ）をスパッタにより形成した。 Ta_2O_5 第 2 絶縁層 5b 上にはアルミニウムを抵抗加熱法で蒸着し、これを背面電極 6 とした。下部電極 2 と背面電極 6 間に交流または両極性パルス電圧を印加して素子を駆動した。

【0032】比較のため、 Ta_2O_5 常誘電体絶縁層で 2 重絶縁した通常素子（従来技術による薄膜発光素子）も作製した。この作製したものと図 2 の実施例のものとの

9

の違いは、透明下部電極上の絶縁層の材質および厚さだけである。図 4 に両素子の輝度-印加電圧特性を示す。このときの印加電圧は周波数 1 kHz の正弦波である Ta₂O₅ 常誘電体絶縁層で 2 重絶縁した通常素子の発光開始電圧、すなわち、1 cd/m² の輝度を生ずる印加電圧は約 155 V である。これに対し、本発明による PZT 強誘電体絶縁層を用いた素子の発光開始電圧は 100 V であり、50 V 以上低電圧化されていることが判明した。

【0033】上述の本発明素子の試作例では下部電極 2 を透明電極として、発光をガラス基板 1 を通して得る構造としたが、これに対し、下部電極 2 を金属電極、A1 背面電極 6 を透明電極にし、上方から発光を取り出す構造とすることも可能である。この場合、基板 1 としてガラス、MgO 結晶、SrTiO₃ 結晶等のほか、Si 結晶等の不透明な材料を使用することができる。MgO や SrTiO₃ 結晶を基板 1 とし、下部電極 2 として、例えば、Pt を用いることにより、PZT 強誘電体絶縁層との格子整合性の改善が図れ、PZT 強誘電体絶縁層の自発分極の向きを膜面に対してより垂直にできるなど、誘電特性を向上させることができる。また、PZT 強誘電体絶縁層中の Pb をアルカリ土類金属 (Ca, Sr, Ba) で一部置換したり、PZT 強誘電体絶縁層に Li 属金属 (Y, La)、希土類金属 (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)、V 属金属 (Nb, Ta)、IVb 属金属 (Sn) または Vb 属金属 (Sb, Bi) を微量 (0~10 at. %) 添加することによっても PZT 強誘電体絶縁層の誘電特性を向上させることができる。また、PZT 強誘電体絶縁層と他のペロブスカイト構造の強誘電体との固溶体を用いることもできる。以上の方策は本発明に含まれ、それにより薄膜発光素子の輝度およびその立ち上がり特性を改善することができる。

【0034】以上説明した試作例は硫化物発光層の場合であったが、前述したように、自発分極を利用する本発明においては、酸素を含む発光層を用いることもできる。発光層としては、例えば、Sr₂P₂O₇ : Eu²⁺, Ba₃MgSi₂O₈ : Eu²⁺, Y₂SiO₅ : Ce³⁺, Tb³⁺, CaWO₄, Y₂O₃ : Eu³⁺等を使

10

用する。これらの薄膜は PZT 強誘電体絶縁層の場合と同様、スパッタ法で形成し、その後高速アニールすることにより作製する。

【0035】最後に、本発明薄膜発光素子においては、発光層の表裏両側を挟む絶縁層のすべてが強誘電体薄膜でなくてもよいことに注意すべきである。すなわち、絶縁層は表裏両側またはそのいずれか一方の少なくとも 1 層が強誘電体薄膜で構成されていればよく、このことは、上述の試作例 (PZT 第 1 絶縁層 3a のみが強誘電体) から証明されるところである。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、薄膜発光素子を構成する絶縁層に強誘電体の自発分極の反転を利用することにより、常誘電体薄膜または自発分極の成分を有しない強誘電体薄膜を用いている通常の薄膜発光素子と比較し、次のような特性改善が可能となる。

- ・発光開始電圧の低減化
- ・急峻な輝度電圧 (立ち上がり) 特性
- ・高輝度化
- ・酸素を含む蛍光体からの EL 発光 (従来技術では発光不可能)
- ・発光色の色調や寿命特性の改善

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明による薄膜発光素子の構造を示している。

【図 2】試作した本発明による薄膜発光素子の構造を示している。

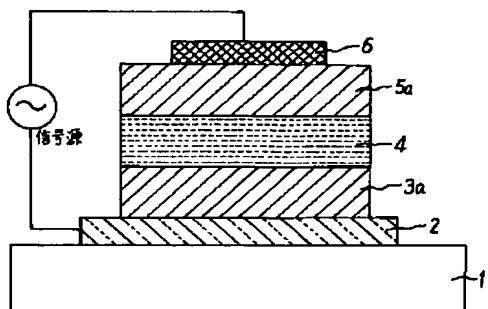
【図 3】従来の薄膜発光素子の構造を示している。

【図 4】試作した本発明薄膜発光素子の輝度-印加電圧特性を示している。

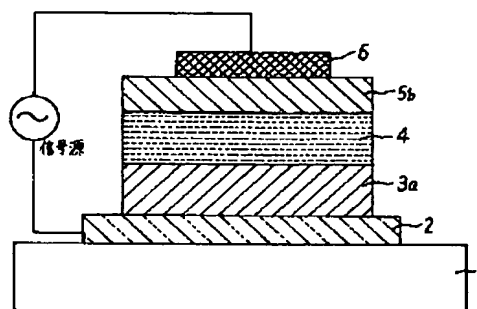
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 下部電極
- 3a PZT 第 1 絶縁層
- 3b Ta₂O₅ 第 1 絶縁層
- 4 ZnS : Tb 発光層
- 5a PZT 第 2 絶縁層
- 5b Ta₂O₅ 第 2 絶縁層
- 6 A1 背面電極 (上部電極)

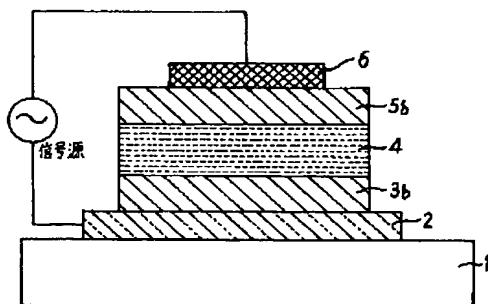
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

